



TITLE:

古典液体系の熱的素励起 : Itenerant Oscillator Model

AUTHOR(S):

田中, 実

CITATION:

田中, 実. 古典液体系の熱的素励起 : Itenerant Oscillator Model. 物性研究 1970, 14(2): 62-71

ISSUE DATE:

1970-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88110>

RIGHT:

古典液体系の熱的素励起

— Itenerant Oscillator Model —

東北大工 田 中 実

(4月11日受理)

§ 1 はじめに

古典的液体系のなかで、構成粒子がほとんど球状と考えてよい液体系を Simple liquids と呼ぶ。Simple liquids の熱平衡状態における構造 — atomic structure — に関する実験的知見はここ10年ぐらゐの間に急速な集積をみている。主な事実はたとえば本誌2, 3月号の研究会報告に抄録¹⁾されている。

理論的興味の一つは微視的なスケールで液体と固体はどう違うか、あるいは類似性に関連して融解(凝固)現象を理論的にどう把握するかにある。

文献1の第2の研究会報告中、主として構成粒子の「集団的熱運動」の実験的知見から上記の問題点の考察が述べられている。

この小文では相補的に粒子の「個別的熱運動」の面から液体系の特徴をながめて、液体系の構造を推論するにふさわしいと思われる簡単なモデルについて述べてみたい。(尚これは70年4月物理学会分科会シンポジウム講演GA. 2p5の内容である。)

§ 2 構成粒子の熱運動

簡単な物理量を考えよう。熱平衡系にある系の中の任意の粒子をとりあげ、時刻 $t=0$ に座標と速度がそれぞれ、 $R(0)$, $\dot{R}(0)$ で与えられたとする。この粒子をあたかも probe particle と考え、 $t>0$ のこの粒子の運動を調べる。 $t>0$ での運動 $R(t)$ は系の他の粒子との相互作用の下で展開してゆくはずだから、この probe particle の $R(t)$ の特徴から系の熱平衡状態の性質を推論することを試みよう。

次の量を導入する。

width function

田中 実

$$w(t) \equiv (1/3) \langle (\dot{R}(t) - \dot{R}(0))^2 \rangle \quad (1)$$

velocity auto-correlation function

$$Z(t) \equiv (1/3) \langle \dot{R}(0) \cdot \dot{R}(t) \rangle \quad (2)$$

さらに $Z(t)$ のスペクトルを定義しよう。

$$\tilde{Z}(\omega) \equiv \int_0^\infty Z(t) \cos \omega t \, dt \quad (3)$$

もちろん $Z(t)$ は $w(t)$ とは独立な量ではなく次式で結ばれる。

$$\frac{d^2}{dt^2} w(t) = Z(t), \quad \left[\frac{dw(t)}{dt} \right]_{t=0} = 0$$

$$w(0) = 0$$

ただし (1), (2) の $\langle \dots \rangle$ は系の熱平衡状態に渉る平均と, probe particle の初速度 $\dot{R}(0)$ に関する平均であるが, 系内の任意の粒子を probe としてとり上げたのであるから簡単に熱平衡平均と考えておく。

ところで, probe particle の運動が簡単な運動方程式で記述されれば, (1) あるいは (2), (3) は具体的に計算できる。比較のために,

(A) 高温 ($T > \theta_D$) における完全結晶,

(B) Brownian particle (Langevin equation, generalized Langevin equation)

(C) Gas particle (almost free particle)

の3例について, 第1図に $w(t)$, 第2図に $\tilde{Z}(\omega)$ を示す。²⁾ Cは, $w(t) \propto (v_T t)^2$, Bは $w(t) \propto Dt$; D , 拡散定数。他方 A の場合に Debye 格子振動模型をとれば,

$$w(t) = (kT/M\omega_D^2) \{ 1 - (\sin \omega_D t / \omega_D t) \},$$

$t \rightarrow \infty$ で熱平衡状態の振巾の自乗に近づく。また $\tilde{Z}(\omega)$ を運動方程式から求めることも容易である。ここで特に A の場合について注意しよう。 $\dot{R}(t)$ を系の

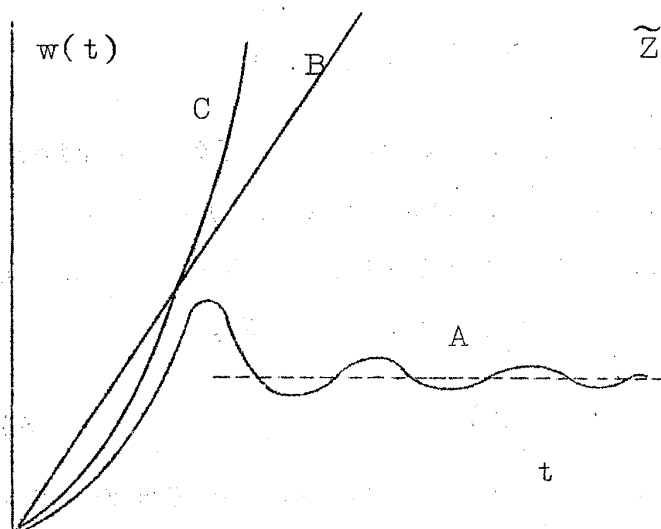


図1 $w(t)$ の簡単な例。

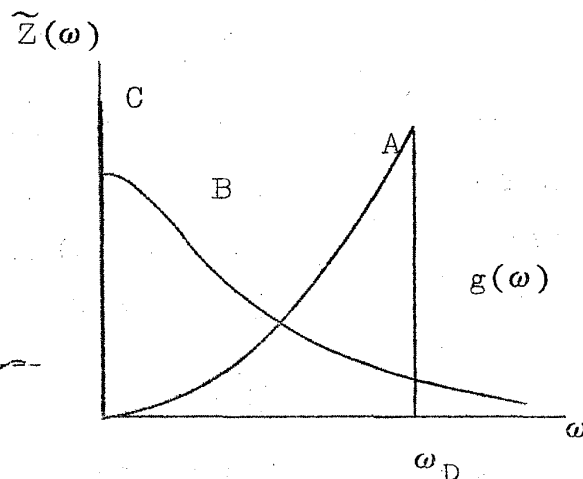


図2 $\tilde{Z}(\omega)$ の形状。Cは $\delta(\omega)$ に比例する。

基準振動で展開した場合に、 $T > \Theta_D$ の高温では phonon の振巾は各振動数毎に全て kT に比例するから kT に比例するから $\tilde{Z}(\omega)$ は次式のように振動数分布 $g(\omega)$ に直接比例する。

$$\begin{aligned}\tilde{Z}(\omega) &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{kT}{M} \right) \frac{1}{N} \sum_Q \sum_j \delta(\omega - \omega^j(Q)) \\ &\equiv \frac{\pi}{3} \left(\frac{kT}{M} \right) g(\omega)\end{aligned}\quad (4)$$

第2図には振動数分布 $g(\omega)$ として Debye 模型を示す。

もちろん、液相 ($T \geq T_M > \Theta_D$) に興味があるのだが、この probe particle のスペクトル $\tilde{Z}(\omega)$ は phonon の分布を直接反映する。従つて液体系の集団励起の存在とその特徴を明らかにするためにはきわめて重要な手がかりを与える。さらに、液体系の粒子の熱運動が固相とどう異なるかを調べるのにも便利であろう。

§3 実験的知見

前節の $w(t)$ および $\tilde{Z}(\omega)$ がどのような実験的手段で測定されるかをのべよう。熱中性子の非弾性散乱断面積のなかで非干渉性の部分を取りあげる。

$$(d^2\sigma/d\Omega d\omega)_s \propto (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) S_s(Q, \omega) \quad (5)$$

Dynamical structure factor $S_s(Q, \omega)$ の ω についての Fourier 変換により intermediate scattering function $I_s(Q, t)$ を求めよう。固定された t に対して, $I_s(Q, t)$ は波数 $Q=0$ を中心とする Gauss 型のピークで近似的に表わされることが実験的にたしかめられている。

$$I_s(Q, t) \cong \exp(-Q^2 w(t)/2) \quad (6)$$

このピークの巾 $w(t)$ が (1) で導入した width function に他ならない。さらに (6) を Q の小さいところで展開してみればわかるように。

$$[d^2 w(t)/dt^2] = -[(2/Q^2)(d^2 I_s(Q, t)/dt^2)]_{Q \rightarrow 0} \quad (7)$$

従つて,

$$\tilde{Z}(\omega) = \omega^2 [S_s(Q, \omega)/Q^2]_{Q \rightarrow 0} \quad (8)$$

以上から, incoherent cross section $S_s(Q, \omega)$ の Q の小さい領域での精密な測定から $w(t)$ および $\tilde{Z}(\omega)$ の測定値が得られる。Ar³⁾ Na⁴⁾ Pb⁵⁾ 等についての測定結果の特徴を示そう。

第3図に $w(t)$ の定性的特徴を掲げる。 t が非常に短い間 ($t < 10^{-13}$ sec) は平均的に自由粒子のようにふるまい, $10^{-13} < t < 10^{-12}$ sec では第1図のいずれとも異なる (ややAに近い) 時間変化を示し, $t > 10^{-12}$ sec では直線的に,

$$w(t) \cong D^* t + \tau_d \quad (9)$$

と近似されるふるまいを示す。(9) 式の勾配 D^* は第1図と比較して拡散定数とみなせるが, 一方 isotope tracer を用いた巨視的な時間に渉る拡散の実験からの D とくらべると, 約20%位小さいという報告もある。⁶⁾ 次に $\tilde{Z}(\omega)$ の特徴を Na と Ar につき第4図に示す。ただし比較の便宜上 Ar は Rahman⁷⁾ の数値計算 (molecular dynamics calculation) を引用した。

第1図と比較してAとBの両方が合成された形に思えよう。特に Na の場合高振動数側 ($\omega \sim 10^{13}$ rps) は Na 固体金属の $\tilde{Z}(\omega)$, すなわち格子振動の分

布に極めてよく似ている。

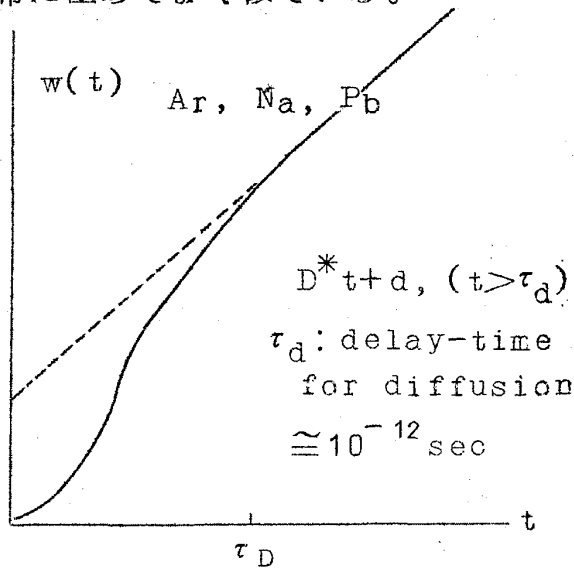


図3 $w(t)$ の特徴

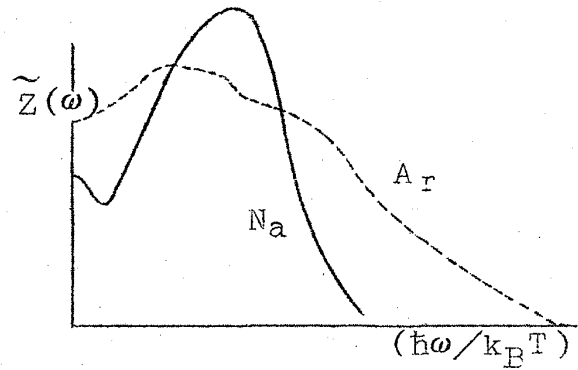


図4 $\tilde{Z}(\omega)$ の特徴, Ar は Rahman の Molecular dynamics の結果を示す。(たて軸のスケールは Na, Ar で異なる。)

おそらく第3図の中間領域での $w(t)$ に関しては液体の中の集団的励起との相互作用による効果が本質的役割を果そう。他方, 第4図の ω の小さい領域 ($\omega \lesssim 10^{12}$ rps), 即ちたて軸に近く近い領域は第1図Bの拡散型と思われる。

最後に, 第4図 $\tilde{Z}(\omega)$ の振動的部分は固体の格子振動とどう関係するか Larsson の解析に従って推論しよう。^{3), 8)}

(5) ~ (8) の式を逆にたどる。つまり, 固体の振動数分布 $g(\omega)_{\text{solid}}$ を修正して $\tilde{Z}(\omega)_{\text{trial}}$ を仮定し, 実験の $S_s(Q, \omega)$ を再現できるようにつとめる。Ar, Na, 双方とも longitudinal modes は殆んど固体と同一で, ただし transverse modes の $g(\omega)$ の peak をより broad にまた低振動数側に shift させた場合に fit するようである。勿論このような解析では, 第4図のたて軸近傍の diffusion modes に相当する部分は全く議論の外にある。

以上から, 液体系の粒子の熱運動について次の特徴を強調しよう。

- 1) 短い時間 ($t < 10^{-13}$ sec) 内ではほぼ自由運動。
- 2) $10^{-13} \lesssim t < 10^{-12}$ sec 内では周囲の粒子の集団的熱運動 (振動) に同調するが, その振動のモードは固相と違って寿命が短いため, 同調の様子は急速に randomize され減衰する。
- 3) やや長い時間 $t \gtrsim 10^{-12}$ sec に渉る運動としては拡散型になるが, 拡

散定数を定める機構は hydrodynamic な方程式 (たとえば Langevin eq.) で定まるものとは異なる (より重い質量で拡散する!?) らしい。

特に固体との重要な差異は

a) red-shift of transverse modes

b) appearance of diffusive modes; $\tilde{Z}(0) \neq 0$

また a) は単純な連続流体の観点では救えないことであろう。(高温固体の理論が待たれる。)

このような構成粒子の熱運動の特徴を定性的にでも再現できる model を考案することは、固相と対比して液相の本質を理解すること、また融解現象を理論的に把握する上でも極めて重要であろうと思われる。

§ 4 Itenerant Oscillator Model

前節で述べた特徴を Sears は次の如く表式化した。⁹⁾ 1) 個々の粒子は平均的に周囲の粒子の及ぼす potential well の中にある。Cage と呼ぼう。2) 考える粒子は熱的な random な力を受けながらも Cage の重心の周りに振動している。3) 他方 Cage を構成している粒子群は時間とともに入れ変り、Cage の重心は従つて熱運動として diffusion を行なうであろう。今考えている粒子の座標を $R(t)$ 、周囲の粒子群の効果を簡単に cage の重心 $R_c(t)$ の運動で代表すれば、

$$\ddot{R}(t) + \int_0^t \mu(t-t') \dot{R}(t') dt' + \frac{\alpha^2}{M} [R(t) - R_c(t)] = F(t) \quad (10)$$

$$\ddot{R}_c(t) + \int_0^t \nu(t-t') \dot{R}_c(t') dt' = F_c(t) \quad (11)$$

Sears はこの連立させた generalized Langevin equations を解いて、Ar の Rahman の $\tilde{Z}(\omega)$ を再現することを議論した。

ただし、(11) よりわかるように Cage の質量が粒子の質量 M に比べ非常に大きいと仮定しており、また統計力学的な取扱いに不備の点があることが、¹⁰⁾ Nakahara-Takahashi, さらに Damle 等 ¹¹⁾ によつて指摘された。これ等の議論をより consistent な形で展開して、数値的により近く $\tilde{Z}(\omega)$ を再現 ¹²⁾ できることが最近、守田・福井 (東北大工) 両氏によつて示された。

ところで、(10), (11), 或いは Damle 等の指摘した Cage への反作用項を (11) に附した形式でも、前節で述べた、delay-time の効果は入っていないと思われる。即ち Cage の重心は常に拡散運動であり、中心の粒子はただそのまわりで減衰振動をする。つまり、周囲の集団運動との相互作用を不十分に（あまりにも弾性的に）考えすぎている。

第4図でいえば振動の部分のピークとたて軸附近のピークとの関連を単純にとらえすぎている。むしろ $w(t)$ の特徴をこの (10), (11) でどうとらえられるかが知りたいものである。

そこで、次の picture を提案しよう。1) 時間の短い間は Cage を構成している粒子群の振動が比較的 coherent で、中心の粒子はそれにより強制的に振動させられる。2) ただしこの相互作用効果は急速に randomize され ($t \sim \tau_{\text{sec}}$)、Cage がくずれていく。3) 従つてこの程度より長い時間 ($t \gtrsim 10^{-12} \text{ sec}$) では、中心の粒子は減衰振動から次第に拡散運動へと移行してゆく。4) もちろん移動した粒子は再び前と同じような Cage に囲まれて、前と同じ process をたどるが、 10^{-12} sec で移動した距離程度 ($\sim 10 \text{ \AA}$) では最初の Cage と後の Cage の集団運動とは殆んど無相関であると思われる。最後の仮定は、液体系の振動 (phonon) はたかだか 10 \AA 位の Coherence しか持たないと考えられる実験的推測に基づく。

以上のことを次式で表わそう。

$$\ddot{\mathbf{R}}(t) + \int_0^t \mu(t-t') \dot{\mathbf{R}}(t') dt' = \mathbf{F}(t) \quad (12)$$

最も簡単に、Cage の振動として longitudinal modes だけを考慮して、 $\mathbf{F}(t)$ として次の如く考える。

$$\langle \mathbf{F}(0) \mathbf{F}(t) \rangle = \langle \mathbf{F}^2 \rangle \exp(-t^2/\tau^2) \cos \omega_0 t \quad (13)$$

ω_0 は Cage の Einstein 振動数であり、 τ は前述の Cage がくずれ始める時間である。(12), (13) の取扱いは典型的な Generalized Langevin equation に準ずるものであるから省略しよう。ただ (13) として Gaussian decay をとつた理由は前述の picture の中で cage がより急速に decay することを反映させるためであり、他方数学的には process の stationary

iness を保証するためである。¹²⁾

数値的な解析は守田-福井両氏が詳しい検討を行なっているが、表 1 に、 A_r と N_a を比較して必要なパラメーターを掲げてみよう。ただし、model としては $\tilde{Z}(\omega)$ の再現よりもむしろ $w(t)$ にどのような特徴が現われるかに興味がある。

表 1 (12), (13) 式の model のパラメーターの例

	Na (373°K)	Ar (86°K)
$M (1.66 \times 10^{-24} \text{ g})$	23	40
$\omega_0 \text{ rad/sec}$	2×10^{13}	5×10^{12}
$\tau \text{ sec}$	$\omega_0 \tau \cong 3$	$\omega_0 \tau \cong 2$
$\frac{1}{3} \langle F^2 \rangle \text{ cm}^2/\text{sec}^4$	1×10^{36}	1×10^{34}

但し、 ω_0 は $\tilde{Z}(\omega)$ の peak value に近い値をとり、 τ は拡散定数 D ($4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$: Na, $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$: Ar) より推定する。

さて、前節の最後に transverse modes (weakened coupling) の存在が予想されることを述べたが、Rahman は $w(t)$ の molecular dynamics calculation から、粒子の進行方向に垂直に振動的に擾乱が働くことをやはり推論している (rattling parts)¹³⁾。stochastic model の立場でいえば (6) の Gaussian width を求める際 anisotropic effects をくり込んだ平均として $w(t)$ を定義することになり、(12) の Langevin equation は丁度 Heisenberg spin 系の緩和を記述する model と類似のものが考えられよう。

これ等の考察と、(12), (13) の数値的な解析の結果は他の機会に report することにする。

§ 5 附 記

広池教授，守田助教授，福井助手との絶えざる討論に感謝する。特に守田，福井両氏の未発表の結論を引用させて頂いたことに謝意を表する。液体金属科研費研究班員として京都大学理学部及び基礎物理学研究所を訪れた際，基研モレキュール型液体金属研究グループとの討論に啓発されるところ大であつた。併せて感謝する。

参 考 文 献

- 1) 研究会報告「第2回液体金属の物性と構造に関する研究討論会」，物性研究 13-5 (70年2月号)，365
基研研究会報告「液体と固体とどう違うか」，同上 13-6 (70年3月号)，F1
- 2) G.H.Vineyard, Phys. Rev. 110 (1958), 999
A.Rahman, K.S.Singwi and A.Sjölander, Phys. Rev. 126 (1962), 997
- 3) S.H.Chen, O.J.Elder, P.A.Egelstaff, B.C.G.Haywood and F.J.Webb, Physics Letters 19 (1965), 269
K.Sköld and K.-E.Larsson, Phys. Rev. 161 (1967), 102
- 4) S.J.Cocking, Advances in Physics 16 (1967), 189
P.A.Egelstaff, ibd. 16 (1967), 147
- 5) S.J.Cocking and P.A.Egelstaff, J.Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1 (1968), 507
G.D.Wignall and P.A.Egelstaff, ibd. 1 (1968), 519
- 6) N.Kroó, et al., INS (I.A.E.A.Symposium, 1965) vol II, 115-116
- 7) A.Rahman, Phys. Rev. 136 (1964), A 405
- 8) K.-E.Larsson, INS (I.A.E.A.Symposium, 1968), 397
- 9) V.F.Sears, Proc. Phys. Soc. 86 (1965), 953
- 10) Y.Nakahara and H.Takahashi, Proc. Phys. Soc. 89 (1966),

田中 実

747

- 11) P.S.Damle, A.Sjölander and K.S.Singwi, Phys. Rev. 165
(1968), 277
- 12) Y.Fukui and T.Morita : to be published
- 13) A.Rahman, J.Chem. Phys. 45 (1966), 2585